

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-279030

(43)公開日 平成6年(1994)10月4日

(51)Int.Cl.⁵
 C01G 39/00
 B01J 23/88
 C07C 51/235
 57/055
 // C07B 61/00

識別記号 庁内整理番号
 Z
 Z 8017-4G
 8930-4H
 A 8930-4H
 300

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 発明の数 1 O L (全4頁)

(21)出願番号 特願平6-9490

(22)出願日 平成6年(1994)1月31日

(31)優先権主張番号 P 4 3 0 2 9 9 1 . 4

(32)優先日 1993年2月3日

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 590001212

ピーエーエスエフ アクチングゼルシャ
フトドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー
フェン カールーポッシューストラーセ
38

(72)発明者 アンドレアス テンテン

ドイツ連邦共和国 ノイシュタット マコ
ンリング 74

(72)発明者 ペーター ヴァイトリッヒ

ドイツ連邦共和国 マンハイム 2 ヨッ
ト 7

(74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

(54)【発明の名称】複合金属酸化物組成物

(57)【要約】

【目的】 アクロレインからアクリル酸を生じる気相接触酸化のための触媒として使用する複合金属酸化物組成物を提供する。

【構成】 前記組成物は、基本成分として酸化物の形の元素M_o、V、W、CuおよびNiからなり、ただし種々の元素の成分の間に以下のモル比：

M_o : V = 12 : 1 ~ 2 : 1,

M_o : W = 60 : 1 ~ 3 : 1,

M_o : Cu = 24 : 1 ~ 2 : 1 および

Cu : Ni = 5 : 1 ~ 1 : 3

が存在する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基本成分として酸化物の形の元素Mo、V、W、CuおよびNiからなり、ただし種々の元素の成分の間に以下のモル比：

$$Mo : V = 12 : 1 \sim 2 : 1,$$

$$Mo : W = 60 : 1 \sim 3 : 1,$$

$$Mo : Cu = 24 : 1 \sim 2 : 1 \text{ および}$$

$$Cu : Ni = 5 : 1 \sim 1 : 3$$

が存在することを特徴とする複合金属酸化物組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、基本成分として酸化物の形の元素Mo、V、W、CuおよびNiからなり、ただし種々の元素の成分の間に以下のモル比：

$$Mo : V = 12 : 1 \sim 2 : 1,$$

$$Mo : W = 60 : 1 \sim 3 : 1,$$

$$Mo : Cu = 24 : 1 \sim 2 : 1 \text{ および}$$

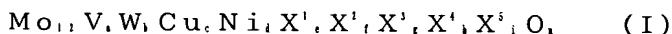
$$Cu : Ni = 5 : 1 \sim 1 : 3$$

が存在する複合金属酸化物組成物に関する。

【0002】本発明はまたこれらの組成物の製造方法およびその使用に関する。

【0003】

【従来の技術】欧州特許公開第427508号明細書、ドイツ連邦共和国特許公開第2909671号明細書、ドイツ連邦共和国特許第3151805号明細書およびドイツ連邦共和国特許公告第2626887号明細書には、ほかの元素の酸化物とならんで基本成分として酸化物の形の元素Mo、V、WおよびCuからなる複合金属酸化物組成物が開示されている。開示されている例には、Mo : V、Mo : WおよびMo : Cuのモルの成分比が本発明により定義された範囲内である複合金属酸化物組成物が含まれる。これらの複合金属酸化物組成物は



[式中、 X^1 は1種以上のアルカリ金属であり、 X^1 は1種以上のアルカリ土類金属であり、 X^1 はクロム、マンガン、セリウムおよび/またはニオブであり、 X^1 はアンチモンおよび/またはビスマスであり、 X^1 は珪素、アルミニウム、チタンおよび/またはジルコニウムであり、 a は1~6であり、 b は0.2~4であり、 c は0.5~6であり、 d は0.2~6であり、 $c : d$ は5:1~1:3であり、 e は0~2であり、 f は0~3であり、 g は0~5であり、 h は0~40であり、 i は0~40であり、および n は酸素以外のI中の元素の原子価および頻度数により決定される数である]に一致する組成物である。

【0010】これらのなかで、化学量論的係数 e 、 f 、 g および h が0であるものが有利である。

【0011】本発明による組成物は一般に、それ自体公知の方法で、元素の触媒成分を含有する適当な出発化合物のきわめて均質な乾燥混合物を製造し、かつこの乾燥

特にアクリレインからアクリル酸を生じる接触気相酸化のための触媒として推奨される。

【0004】しかしながらこの適用においては、これらの複合金属酸化物組成物はアクリル酸形成の活性および選択率に関して十分に満足できない。更にこれらの複合金属酸化物組成物は延長された作動時間後にアクリル酸を形成するための(所定の転化率のため)その最終的な選択率を達成するにすぎない。

【0005】欧州特許公開第235760号明細書に

10 は、アクリレインからアクリル酸を生じる気相接触酸化のための触媒として適当であり、かつ元素Mo、V、WおよびCuのほかにもう1つの基本成分として酸化物の形のNiを含有する複合金属酸化物組成物が開示されている。しかしながらこれらの複合金属酸化物組成物は、組成物中の元素の成分Cuと元素の成分Niとのモル比が1:3より低いという欠点を有し、このことはこれらの複合金属酸化物組成物もアクリレインからアクリル酸を生じる接触気相酸化のための使用に関して完全には満足できないということである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、アクリレインからアクリル酸を生じる気相接触酸化のための触媒として使用するためにより一層満足できる複合金属酸化物組成物を提供することであった。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題は、冒頭に記載の組成物により解決される。

【0008】元素の成分Cuと元素の成分Niとのモル比が3:1~1:2、特に有利には2:1である本発明による複合金属酸化物組成物が有利である。

30 【0009】本発明による特に有利な組成物は、実験式I:

40 混合物を200~500°C、有利には300~400°Cで焼成することにより製造する。唯一の重要な特徴は、使用される出発化合物がすでに酸化物であるかまたは酸素を存在させてまたは不在で加熱することにより酸化物に転化できる化合物であるということである。従って金属酸化物とならんで適当な出発化合物は特にハロゲン化物、硝酸塩、蟻酸塩、酢酸塩、炭酸塩および水酸化物である。Mo、WおよびVの適当な出発化合物はまたこれらのモリブデン酸塩、タンクステン酸塩およびバナジン酸塩、またはこれらから誘導される酸である。

【0012】出発化合物の均質な混合は乾燥したまたは湿った形で実施することができる。乾燥した形で実施する場合は、出発化合物を有利には微分散した粉末として使用し、混合した後でたとえば所望の形の触媒成形体を製造するために圧縮し(たとえば錠剤にし)、これを更に焼成する。

50 【0013】しかしながら、均質な混合は湿った形で実

施するのが有利である。この場合に出発化合物を一般には水溶液または懸濁液の形で互いに混合する。その後水性組成物を乾燥させ、かつ焼成する。

【0014】乾燥工程は有利には水性混合物を製造後直ちに実施し、かつ噴霧乾燥（出発温度は一般に100～150°Cである）により実施する。こうして製造した粉末は圧縮により直接成形することができる。しかしながらしばしば、直接更に処理するためにあまりにも細かく分散していることが判明した。従って有利には最初に水を加えて混練する。

【0015】製造した混練組成物は、引き続き所望の触媒の形に成形し、乾燥させ、更に焼成する（非担体触媒を生じる）かまたは成形せずに焼成し、更に粉碎し、微分散の粉末（一般に80 μm未満）を形成し、これに一般に少量の水を、および所望の場合は更に常用の結合剤を加え、湿った組成物として不活性の担体に塗布する。塗布工程が完了した後で更に乾燥させ、すぐに使えるシェル型触媒を製造する。しかしながら原則的に焼成した粉末を粉末触媒として使用することも可能である。

【0016】出発化合物の水性の湿った混合の場合は、成分CuおよびNiからなる出発化合物は有利には水溶性の銅およびニッケル塩であり、たとえば硝酸塩または酢酸塩であり、酢酸塩が特に有利である。もちろん混合する間に（たとえば出発化合物として炭酸塩を使用し、かつ酢酸を加えることにより）その場で酢酸塩を形成することも可能である。

【0017】非担体触媒の場合は、実験式I中の化学量論的係数iは有利には1.5～4.0である。そうでなければiは有利には値0を有する。それというのも成分X'の酸化物は実質的に組成物の残留物の希釈のみを生じるものであるからである。

【0018】出発化合物を水溶液の形で混合する場合は不活性の多孔質の担体にしみこませ、乾燥させ、引き続き焼成し、担体触媒を製造することも可能である。非担体触媒は有利にはドイツ連邦共和国特許公開第3113179号明細書に記載されるように中空の円筒体に相当する形を有する。

【0019】しかしながら、本発明による複合金属酸化物組成物をアクリレインからアクリル酸を生じる気相接觸酸化のための触媒として使用する場合は、この組成物をシェル型触媒の形で使用するのが有利である。常用の担体材料、たとえば多孔質または非多孔質の酸化アルミニウム、二酸化珪素、二酸化トリウム、二酸化ジルコニアム、炭化珪素または珪酸塩、たとえば珪酸マグネシウムまたは珪酸アルミニウムを使用することができる。担体は規則的または不規則的な形を有していてもよく、明らかな表面の粗面性を有する規則的な担体、たとえばビーズまたは中空の円筒体が有利である。これらのなかでビーズが特に有利である。ステアタイトからなり、直径が1～6 mm、有利には4～5 mmである実質的に非多

孔質の、表面が粗雑な、球状の担体の使用がきわめて有利である。活性組成物の被膜の厚さは50～500 μmの範囲内、有利には150～250 μmの範囲内で有利に選択される。この時点では、シェル型触媒の製造において、担体の塗布を焼成の前に、すなわち、たとえば温らせた温潤可能な粉末を使用することにより実施することもできるということが指摘されるべきである。

【0020】均質な混合物中に出発化合物を含有する乾燥組成物の焼成は、空気を装入したロータリーキルン内で有利に実施する。

【0021】シェル型触媒を製造するための担体元素の塗布は一般に、たとえばドイツ連邦共和国特許公開第2909671号明細書または欧州特許公開第293859号明細書に記載されているような適当な回転可能な容器内で実施する。

【0022】出発化合物、塗布工程および焼成条件は、欧州特許公開第293859号明細書によりそれ自体公知の方法で、結果として生じる複合金属酸化物活性組成物が比表面積0.50～1.50 m²/g、比気孔体積

20 0.10～0.90 cm³/gを有し、かつそれぞれの場合に全気孔体積の少なくとも10%が0.1 μmから1 μm未満まで、1.0 μmから10 μm未満までおよび10 μmから100 μmまでの直径範囲内にあるような気孔直径分布を有するように有利に選択される。欧州特許公開第293859号明細書に有利であるとして記載された気孔直径分布が有利であると確認された。

【0023】本発明による複合金属酸化物組成物は、アクリレインからアクリル酸を生じる気相接觸酸化のための活性および選択率を高めた触媒として特に適当である。

30 使用されるアクリレインは有利にはプロパンの適当な接觸気相酸化の生成物である。アクリレインの気相接觸酸化は、一般には管束型反応器内の異種の固定床酸化として実施する。使用されるオキシダントは有利には不活性ガスで希釈した通常の酸素である。適当な不活性ガスの例はN₂および/または水蒸気である。反応体の温度および圧力は当業者により周知である（ドイツ連邦共和国特許公開第4132263号明細書）。本発明による複合金属酸化物触媒がアクリル酸の形成のための選択率に関して短縮された活性化時間を有する、すなわち本発明による組成物を装入した管束型反応器を、アクリレインを含有するガス流を使用してアクリル酸の酸化による形成のために当業者に周知の条件下で作動する場合に、アクリル酸形成の選択率が短縮された作動時間内で最大の高原域に上昇することは注目すべきである。

【0024】しかしながら、本発明による複合金属酸化物組成物は、ほかの有機化合物、たとえばアルカン、アルカノール、アルカナール、アルケンおよびほかのアルケナールの、オレフィン系不飽和アルデヒドおよび/またはカルボン酸、および相当するニトリル（たとえばプロパンからアクリロニトリルをおよび2-メチルプロペ

ンまたはt-ブタノールからメタクリロニトリルを形成するアンモ酸化)への気相接触酸化のためにも適当である。前記有機化合物中の炭素原子の数は一般に3~6、有利には3または4の範囲内である。

【0025】

【実施例】

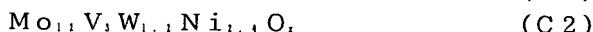
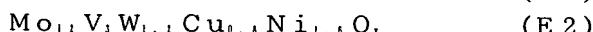
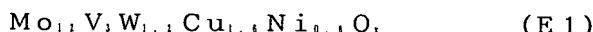
例

a) 複合金属酸化物組成物の一般的製造方法

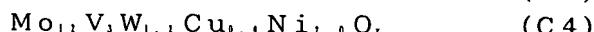
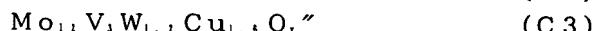
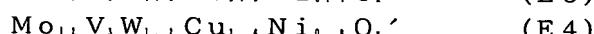
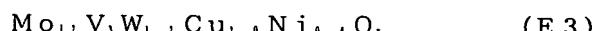
比較例として、組成 $\text{Mo}_{11}\text{V}_{11}\text{W}_{11}\text{Cu}_{11}\text{Ni}_{11}\text{O}_{11}$ を有する触媒の活性組成物C1を以下のように製造した: 酢酸銅

(I I) 一水和物190gを水2700g中に溶かし、溶液Iを製造した。七モリブデン酸アンモニウム四水和物860g、メタバナジン酸アンモニウム143gおよびパラタンクスチレン酸アンモニウム七水和物126gを95°Cで水5500g中に順次溶かし、溶液I Iを製造した。引き続き溶液Iを一度で攪拌して溶液I Iに入れ、かつ水性混合物を出口温度110°Cで噴霧乾燥した。更に湿潤可能の粉末を粉末1kg当り水0.15kgで配合した。組成物を空気を装入したロータリーキルン内で3時間を経過して400°Cに加熱し、引き続き400°Cで5時間焼成した。焼成した触媒の活性物質を0.1~50μmの粒子直径に粉碎した。

【0026】全く同様にして、以下の組成の複合金属酸化物粉末を製造した(Niは酢酸ニッケル(I I)四水和物として使用する):



触媒	アクロレイン 転化率 (モル%)	塩浴 温度 (°C)	選択率 (モル%)	活性化 時間 (日)	第1表	
C 1	99.1	275	95.0	10		
E 1	99.0	264	96.2	2		
E 2	98.9	265	95.8	3		
C 2	98.2	283	94.3	3		
E 3	99.1	267	95.7	3		
E 4	98.9	265	95.6	4		
C 3	99.0	267	95.3	8		
C 4	98.5	279	94.5	3		



b) シェル型触媒の製造

a) 得られた活性組成物粉末を回転ドラム内で直径4~5mmを有する非多孔質の表面粗面性のステアタイトビーズ上にステアタイトビーズ200g当り粉末50gの量で同時に水18gを加えて塗布した。引き続き被膜を空気を用いて110°Cで乾燥した。

【0027】c) アクロレインの気相酸化

開放直径25mmを有する反応管(V2A、壁厚2mm)に、それぞれの場合にb) 得られたシェル型触媒および不活性の希釈した物質からなる混合物1lを充填し、塩浴を用いて加熱した。引き続きアクロレイン5容量%、酸素7容量%、水蒸気10容量%および残り窒素の組成を有するガス混合物2300l(s.t.p.)/hを装入した。

【0028】塩浴温度はすべての場合に一度通過した後で約99モル%のアクロレイン転化率を生じるように設定した。これに関して必要な、3週間の作動時間後にそれぞれの場合に使用されるシェル型触媒の関数としての塩浴温度(活性の程度、低い塩浴温度は高められた活性を表す)および生じた選択率(形成されるアクリル酸に関する)を第1表に記載した。この表にはアクリル酸の選択率に関して決定される活性化時間も記載した。

【0029】